



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **01198645 A**

(43) Date of publication of application: 10.08.89

(51) Int. Cl.

**C08L 21/00**  
**C08K 9/00**  
**C09C 1/48**

(21) Application number: **62325049**(22) Date of filing: **22.12.87**(30) Priority: **15.10.87 JP 62260269**(71) Applicant: **TOYOTA CENTRAL RES & DEV  
LAB INC**

(72) Inventor: **FUKUMORI KENZO**  
**USUKI ARIMITSU**  
**KOJIMA YOSHITSUGU**  
**FUJIMOTO SHIGERU**  
**SATO NORIO**

## (54) RUBBER COMPOSITION

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a rubber composition having excellent mechanical properties, oil resistance, fatigue resistance and processability and composed of a solid rubber and a composite material containing a laminar silicate dispersed in a specific liquid rubber in molecular state, wherein said liquid rubber is solubilized in said solid rubber.

**CONSTITUTION:** The objective rubber composition is produced by compounding (A) a composite material consisting of (A<sub>1</sub>) 100pts.wt. of a liquid rubber having

a molecular weight of  $\approx 1,000$  and containing group having positive charge, e.g. (modified) liquid polybutadiene and (A<sub>2</sub>) 20W1,000pts.wt. of a laminar silicate having a layer thickness of 7W12 $\text{\AA}$  (e.g. montmorillonite), wherein the interlaminar spacing of the component A<sub>2</sub> is  $\approx 30\text{\AA}$ ; and the component A<sub>2</sub> is dispersed in the component A<sub>1</sub> in molecular state with (B) a solid rubber, preferably a diene rubber having a molecular weight of  $\approx 10,000$  and, as necessary, adding carbon black or other additives to the mixture. The amount of the component A is 1W10pts.wt. per 100pts.wt. of the component B.

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&amp;Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平1-198645

⑬ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)8月10日

C 08 L 21/00  
C 08 K 9/00  
C 09 C 1/48

KDX  
PBE

6845-4J  
7038-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 ゴム組成物

⑯ 特 願 昭62-325049

⑰ 出 願 昭62(1987)12月22日

優先権主張 ⑱ 昭62(1987)10月15日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭62-260269

⑳ 発 明 者 福 森 健 三 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉑ 発 明 者 白 杵 有 光 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉒ 発 明 者 小 島 由 継 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

㉓ 出 願 人 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

㉔ 代 理 人 弁理士 高橋 克彦 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

ゴ ム 組 成 物

2. 特許請求の範囲

(1) 層厚さが7〜12人の層状珪酸塩がその層間距離30人以上で、正電荷を有する基を有する液状ゴム中に分子状に分散してなる層状珪酸塩と液状ゴムとの複合体と、固体状ゴムとからなり、上記複合体中の液状ゴムが固体状ゴム中に可溶化していることを特徴とするゴム組成物。

(2) 層状珪酸塩と液状ゴムとの複合体は、固体状ゴム100重量部に対して1〜100重量部配合されてなる特許請求の範囲第(1)項記載のゴム組成物。

(3) 正電荷を有する基を有する液状ゴムは、液状ポリブタジエンまたはその変成体のうちの1種または2種以上である特許請求の範囲第(1)項記載のゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、機械的特性、耐油性、耐疲労性及び加工性に優れたゴム組成物に関するものであり、自動車、航空機等の各種産業用ゴム素材として応用が可能なものである。

(従来技術)

従来より、加硫ゴムの機械的特性を改善する目的で、多量のカーボンブラック、無機充填剤等の補強剤の配合が行われている。特にカーボンブラックは、粒子表面に活性な種々の官能基(カルボキシル基、カルボニル基、フェノール性水酸基、キノン基など)を有するため、加硫ゴムのマトリックスであるゴム状高分子を構成する高分子鎖との間に強い相互作用が働き、加硫ゴムに対して著しい補強効果が現れる(J. B. Donnet, A. Voet, "Carbon Black" (1976) Marcel Dekker)。

そのため、加硫ゴム用補強剤としてカーボン

ラックは主流として使用されているが、その原料が石油、天然ガス等の有限の資源であること、高充填配合時に配合物の粘度が急激に上昇し、加工性が大幅に低下することなどの問題点がある。

このカーボンブラック充填系の加工性の問題点を改善する手法として、カーボンブラック粒子表面への高分子鎖のグラフト化等が検討されているが、まだ開発途上の手法である。

また、無機充填剤には繊維状、針状、板状、粒状等の様々な形状のものがあリ、補強機能の点では、板状あるいは針状の如く異形の形状を有する充填剤が球状のカーボンブラックに比べても有利である。

この層状珪酸塩と高分子物質との組合せは、層状珪酸塩中の層間有機イオン ( $-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{OH}$  などを含む) による触媒効果で層間においてポリアミドの重合が開始されて、ポリアミドと層状珪酸塩が分子状に分散した複合体を合成する例(特開昭62-72723, 特開昭62-74957), あ

るいは硬化剤を取り込んだ層状珪酸塩の除放作用によって架橋反応を起こさせて、エポキシの保存安定性を向上させた例(安達新産業エポハード3000)がある。また、極性高分子以外にも、ビニル系高分子において層状珪酸塩の層間でビニル系モノマを効率よく重合し、層状珪酸塩の層間においてビニル系ポリマが生成し、かつポリマと層とがイオン結合性を有し、機械的特性を向上させることが知られている(特願昭62-49630)。

一方、ゴムと珪酸塩(粘土鉱物)の組合せは、種々の系(ハードクレイ、ソフトクレイ、タルクなど)が知られている(川崎仁士, 日本ゴム協会誌, 59, 521(1986))が、層状珪酸塩における層間での反応性を利用してゴムと無機充填剤を複合化させ、ゴムの機械的特性を著しく向上させた例はない。

また、層状珪酸塩は、親水性でゴムとの間の相互作用が小さく、ゴムへの分散性に乏しい欠点があり、層状珪酸塩が均一に分散したゴムが望まれ

ていた。

〔発明の目的〕

本発明の目的は、層状珪酸塩がゴム中に均一に分散して、機械的特性、耐油性、耐疲労性および加工性に優れたゴム組成物を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明のゴム組成物は、層厚さが7~12Åの層状珪酸塩がその層間距離30Å以上で、正電荷を有する基を有する液状ゴム中に分子状に分散してなる層状珪酸塩と液状ゴムとの複合体と、固体状ゴムとからなり、上記複合体中の液状ゴムが固体状ゴム中に可溶化していることを特徴とするものである。

〔発明の効果〕

本発明のゴム組成物は、機械的特性、耐油性、耐疲労性および加工性に優れている。このようなすぐれた効果が得られるのは以下の理由による。

層状珪酸塩と、正電荷を有する基を有する液状ゴムとは直接イオン結合され、更に該液状ゴムと固体状ゴムとの相溶性が良好であるため、層状珪

酸塩がゴム成分中に均一に分散している。また、加硫ゴムでは、ゴム成分が構成するゴム網目鎖が珪酸塩層と直接結合することにより、界面付近でのゴム網目鎖の分子運動が珪酸塩層により著しく拘束され(界面からナノメートルオーダーの領域)、機械的特性、および耐磨耗性、耐油性等の顕著な向上が得られる。

また、層状珪酸塩がゴム成分中に分子状に分散しているため、カーボンブラックのような球状の充填粒子に比べて伸縮変形下でのゴム成分に対する拘束領域が広く、実質のゴム成分のひずみが増幅されて高い応力を示す。

また、層状珪酸塩と液状ゴムとの複合体と固体状ゴムとの相溶性が良好であるため、加工時には、カーボンブラック充填系の欠点である系全体の粘度上昇が抑制されて加工しやすくなる。また、液状ゴムと直接結合した層状珪酸塩の移動が容易であり、該層状珪酸塩の分散性も向上する。

また、液状ゴム成分は、非抽出性可塑剤としての役割を果たし、ジオクチルフタレート(DOP)

等の低分子可塑剤に見られるオイル、ガソリンなどによる抽出に伴う低温特性の低下を防ぎ、更に層状珪酸塩の充填に伴う制振効果と併せて繰り返し変形下におけるエネルギー損失能（ヒステリシス損失能）を高め、耐疲労性を向上させる。すなわち、液状ゴム成分は、未加硫時には加工性改良剤として働き、加硫時には共加硫する反応性可塑剤としての機能を有する。

#### （発明の実施態様）

以下、本発明の実施態様を説明する。

本実施態様において、層状珪酸塩は、ゴム成分に対して、機械的特性、耐熱性を向上させるものであり、層厚さが7～12Åのものである。該珪酸塩としては、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム等が挙げられ、これらの珪酸塩層より形成される層状フィロ珪酸鉱物等の粘土鉱物を用いるのが望ましい。

この層状フィロ珪酸鉱物としては、モンモリロナイト、サポナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スチブサイト等のスメ


クト）を有するゴム等がある。上記液状ゴムはそれらの1種または2種以上を用いる。なお、液状ゴムと固体状ゴムとの共加硫性は液状ゴムの分子量に大きく依存し、その共加硫性を維持するために液状ゴムの分子量は1000以上であることが望ましい。

層状珪酸塩と液状ゴムとの複合体は、層状珪酸塩が液状ゴム中に分子状に分散してなるものである。珪酸塩層が分子状に分散することにより、液状ゴムと珪酸塩層とがイオン結合などの強い相互作用により結合して液状ゴムが架橋した構造を有する。すなわち、珪酸塩層が層と層との結合力（ファンデルワール力、静電引力など）を超えて、一層ごとに完全に分離して単独で存在し、かつその層が有する負電荷と液状ゴム中に存在する正電荷（オニウムイオン）がイオン結合により結合している。

複合体中の珪酸塩層の層間距離は30Å以上とする。この距離が30Å未満の場合、この複合体は固体状ゴム中に均一に分散しない。

クタイト系やバーミキュライト、ハロサイトなどがあり、天然のものでも合成されたものでもよい。上記層状珪酸塩はそれらの1種または2種以上を用いる。

これらの珪酸塩層は、同形イオン置換等により負に帯電しており、この負電荷の密度や分布などによってその特性と異なるが、本発明では負電荷一価当たりの層表面の占有面積が25～200Å<sup>2</sup>の珪酸塩層であることが望ましい。

また、液状ゴムとは、正電荷を有する基を有するものである。該正電荷を有する基は、液状ゴムの主鎖でも側鎖にあってもよく、また、それらの末端にあってもよい。更に、分子内に正電荷を有する基を1個でも、あるいは2個以上有していてもよい。該液状ゴムとしては、例えば、ポリブタジエンあるいはその変成体を主鎖または主鎖の一部に持ち、分子内にオニウム塩（ $\sim \text{M}^+ \text{R}^-$ ）（ここで、Mは、N、S、P、Nであり、R<sup>+</sup>、R<sup>+</sup>、R<sup>+</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、アリール基であり同一であっても異なってもよい。

ここで、複合体中の層状珪酸塩の含有量は、液状ゴム100重量部に対して20～1000重量部の範囲が望ましい。これは、該含有量が20重量部未満の場合、固体状ゴムと混練した場合のゴム成分に対する補強性が小さいからである。また、1000重量部を超えた場合、液状ゴムと結合しない層状珪酸塩が多くなり、凝集による分散不良などの問題点が生じる。

本実施態様のゴム組成物は、上記複合体中の液状ゴムが固体状ゴム中に可溶化しているものである。すなわち、上記複合体の液状ゴム成分と固体状ゴムは相溶性が高く、10nm以下のオーダーで相互の分子鎖が混合する状態が実現され、均一なゴム相を形成する。

固体状ゴムとは、天然ゴム、合成ゴム、熱可塑性エラストマーまたはそれらのブレンド物である。ここで、合成ゴムとしては、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、スチレンゴム、ニトリルゴム、エチレン-プロピレンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エビクロルヒドリンゴム、アクリルゴ

ム、ウレタンゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレン-酢ビゴム、ハイパロン、塩素化ポリエチレン等、熱可塑性エラストマーとしては、1、2ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、スチレン-イソプレンブロック共重合体等が挙げられる。上記固体状ゴムは、それらの1種または2種以上を用いる。また、本発明のゴム組成物における液状ゴムとの共加硫性を高めるためにはジエン系ゴムであることが好ましい。

また、固体状ゴムは、バルクな状態で加硫ゴムにする目的のため、分子量が10000以上のものを用いるのが望ましい。

複合体と固体状ゴムとの配合割合としては、固体状ゴム100重量部に対して複合体が1~100重量部となる範囲が望ましい。複合体の配合量が1重量部未満では、固体状ゴムと液状ゴムを含むゴム相に対する層状珪酸塩の補強性は小さく、また、100重量部を越える場合にはゴム相における液状ゴム成分の含有量が多くなり、本来の固体状ゴムの特性（耐油性、耐熱性など）をむしろ

低下させる。

なお、本実施態様のゴム組成物は、層状珪酸塩が液状ゴム中に分子状に分散し、この複合体中の液状ゴムを固体状ゴム中に可溶化させることにより、層状珪酸塩をゴム組成物中に均一に分散させることができるのである。従って、逆に層状珪酸塩を固体状ゴム中に分子状に分散させようとしても層状珪酸塩と固体状ゴムとの相溶性が良好でないために層状珪酸塩が分子状に分散せず、本発明のような構成には達し得ない。

また、本実施態様のゴム組成物には、必要に応じて、層状珪酸塩の補強効果をさらに高めるために、カーボンブラックを添加してもよい。このカーボンブラックとしては、SAF (ASTM名N110)、ISAF (N220)、HAF (N330)、FEF (N550)、GPF (N660)、SRF (N770)等の各種等級のものが挙げられる。カーボンブラックの添加量としては、固体状ゴム100重量部に対して0~100重量部の範囲が望ましく、更に望ましくは0~70

重量部の範囲がよい。カーボンブラックの配合量が100重量部を越えると、ゴム組成物の粘度が高くなり、上記の複合体による加工性の改善の効果（粘度の低下）が小さくなる。

また、本実施態様のゴム組成物には、カーボンブラックの他、必要に応じて受酸剤、老化防止剤等のゴム組成物に通常添加される配合剤を添加してもよい。

本実施態様のゴム組成物を加硫する場合、使用する加硫剤、加硫促進剤としては、硫黄や過酸化合物等の固体状ゴムに対して適するものを用いるのがよい。また、加硫方法としては、各種加硫成形機を利用する方法がある。

本実施態様のゴム組成物を製造する方法としては、以下に示すように、層状珪酸塩と液状ゴムとの複合体を形成し、その後該複合体中の液状ゴム成分を固体状ゴム中に可溶化させる方法がある。

層状珪酸塩と液状ゴムとの複合体の形成方法としては、例えばまず層状珪酸塩により構成されている粘土鉱物を水中で5重量%以下の濃度で均一

に分散させ、それとは別に正電荷を有する基を有する液状ゴムを、水に溶解する極性溶媒あるいは該極性溶媒と水との混合溶媒中で20重量%以下の濃度で分散させる。攪拌容器中で両者を混合し、激しく攪拌して均一溶液とする。このとき、乾燥状態での層状珪酸塩と液状ゴムの配合重量比は、1:0.1から1:5の割合となるようにすることが望ましい。この水を含む混合溶媒中に分散した層状珪酸塩/液状ゴム複合体を吸引ろ過あるいは加圧ろ過により集め、50℃~100℃で予備乾燥した後80℃~150℃で真空乾燥する。ここで、用いる層状珪酸塩としては、陽イオンの交換容量が50~200ミリ当量/100gのものを使用するのがよい。該容量が200ミリ当量/100gを越える場合、珪酸塩層の層間の結合力が強固なため複合体中での珪酸塩層の層間距離が3Å以上になりにくい。また、50ミリ当量/100g未満の場合、層間に入り得る液状ゴム成分が減少し、固体状ゴムと均一に混合することが難しくなる。

また、上記複合体中の液状ゴム成分を固体状ゴムに可溶化させる方法としては、複合体を固体状ゴムと混練、分散させる。この際に、カーボンブラック、あるいはその他の添加剤を添加する。

このようにして、本実施態様のゴム組成物を製造することができる。

#### (実施例)

以下、本発明の実施例を説明する。

なお、各実施例のゴム組成物を加硫したものとの物性試験(引張、動的粘弾性、膨潤)および未加硫物の物性試験(ムーニー粘度試験)は以下に示す方法で行った。

(A) 引張試験: JISK-6301に準じ、100%ひずみにおける応力値を求めた。また、動的ひずみ50%の条件で、定常状態の繰返し変形下での入力ひずみエネルギー(W)と損失ひずみエネルギー(H)の比( $=H/W$ )より、ヒステリシス損失量(%)を求めた。

(B) 動的粘弾性試験: 厚さ2mm、幅5mm、長さ25mmの試験片について、岩本製作所製VEP-

S型粘弾性スペクトロメータを用いて、周波数10Hz、動的ひずみ0.04%の条件で、25℃、100℃における貯蔵弾性率( $E'$ )と力学損失( $\tan \delta$ )のピーク温度を測定した。

(C) 膨潤試験: 厚さ2mm、直径19mmのディスク状試験片をベンゼン溶媒(試薬特級)に浸漬させ、72時間後の平衡膨潤度を測定した。ここで、膨潤度はゴム中に浸入した溶媒に対する充填剤を含めないゴムの体積分率( $v_r$ )の逆数で定義され(すなわち $1/v_r$ )、溶媒の体積分率( $v_s$ )との間に $v_r + v_s = 1$ の関係がある。

(D) ムーニー粘度試験: JISK-6300に準じる。

#### 実施例1

液状ポリブタジエン(字部興産Hycar AT BN1300×16,  $H_2N-(CH_2-CH=CH-CH_2)_x-(CH_2-CH(CN)-CH_2)_y-NH_2$ 、

xは53, yは10, 分子量3400, アクリロニトリル(AN)含量16.5%) 800gをジメ

チルスルフォキシド(DMSO)5.5g、水5.5gの混合溶媒に分散させ、濃塩酸(35%)を47.3g加えた。次に、Na型モンモリロナイト(クニミネ工業クニビアF, モンモリロナイト中の珪酸塩層の層厚さ10Å、大きさ1000Å×1000Å、負電荷一個当たりの層表面の占有面積100Å<sup>2</sup>、陽イオン交換容量119ミリ当量/100g)385gを水20gにプロペラ攪拌器で懸濁させ、その液に上記の液状ポリブタジエン分散液を加え、攪拌した。その生成物をフィルターによりろ過乾燥させ、80℃で予備乾燥した後、100℃で真空乾燥することによって、モンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体を得た。このモンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体について、パルス法NMRによるスピン-スピン緩和時間( $T_2$ )を測定した結果、液状ポリブタジエン中のプロトン( $^1H$ )の分子運動性として、樹脂(ガラス)状態にある10μs程度の $T_2$ 成分( $T_{2s}$ )とゴム状態にある1ms以上の $T_2$ 成分( $T_{2l}$ )が観測された。分子運動が

強く拘束された領域に相当する $T_{2s}$ 成分の成分量は20%程度あり、モンモリロナイトと液状ポリブタジエンの間に強い結合が生じ、ゴム分子鎖の20%程度が界面付近で拘束を受けていることを意味している。また、この複合体のX線回折測定の結果、モンモリロナイトの(001)面は消失し、液状ポリブタジエン中にモンモリロナイト層が均一に分散していることがわかった。また、複合体中におけるモンモリロナイトの珪酸塩層の層間距離は80Å以上であった。

更に、この複合体を液体窒素で冷却し、ハンマーミル(ホソカワミクロン、フィッツミル)にて500g/minのフィード量で粒径3mm以下に粉砕した。

次いで、上記粉砕した複合体と、固体状ゴムとしてのアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR、日本ゼオンNipol 1042, AN含量33%)とを第1表に示す配合量で配合し、さらに加硫剤としての硫黄1.5重量部、加硫促進剤としてのジベンゾチアゾルスルフィド1重量部、

及び加硫助剤としての酸化亜鉛 3 重量部とステアリン酸 1 重量部を添加して、これらを 8 インチロールにて 50℃ で混練して、ゴム組成物（試料 No. 1, 2）を得た。ここで、試料 No. 1, 2 におけるゴム組成物 100 重量部に対するモンモリロナイト充填量は、それぞれ 5, 10 重量部である。

また、比較のため第1表に示すように、試料№1、2における複合体を使用しないもの（NBRの純ゴム試料№C1）、上記複合体の代わりにモンモリロナイトと液状ポリブタジエンを1:2の重量比で単に機械的に混合したものを配合したもの（試料№C2）、上記複合体の代わりにモンモリロナイトのみを配合したもの（試料№C3）、及び上記複合体の代わりにSRFカーボンを配合したもの（試料№C4）をそれぞれ試料№1、2と同様にして調製した。なお、試料№C2において用いたモンモリロナイトと液状ポリブタジエンの機械混合物は、X線回折測定では、モンモリロナイトの（100）面に相当するピークがほとんど変化せず、またパルスNMR測定では分子運動

が強く拘束されたゴムの領域に相当する成分は観測されず、モンモリロナイトと液状ポリブタジエンの間の相互作用が小さいことを示している。また、この機械混合物は、ペースト状で粉砕が不可能であり、モンモリロナイトの薬液体が液状ポリブタジエンによって包みこまれた状態であった。ここで、試料№C1〜C4におけるゴム組成物100重量部に対するモンモリロナイトあるいはカーボンブラックの充填量は、それぞれ0, 10, 10, 20重量部であった。

上記6種類の試料について、未加硫のものおよび加硫物（160℃で15分間プレス加硫したもの）について各種物性試験を行い、それらの結果を第2表に示す。

第2表より明らかなように、本実施例の試料は、比較例の試料に比べて、引張特性、動的粘弾性特性、および耐潤性に優れていることが分る。また、本実施例の試料は、力学損失のピーク温度が比較例試料No C 1の純ゴム配合試料よりも低温度側へシフトしていることより、液状ゴム成分が固体状ゴ

或一

	本 実 施 例			仕 較 例			
	1	2		C1	C2	C3	C4
試 料 地							
NR	90	80		100	100	80	100
モノシリロナイト／溶状 モノブタエン樹脂混合物	15	30		—	—	—	—
モノシリロナイト／溶状 モノブタエン樹脂混合物	—	—		—	30	—	—
モノシリロナイト	—	—		—	—	10	—
SRFカーボン	—	—		—	—	—	20
ゴム成分100重量部に 対するモノシリロナイト あるいはSRFカーボン量	5	10	0	10	10	10	20

(配合成分 (重量部))

第 2 卷

試料名	本実施例		比較例			
	1	2	C1	C2	C3	C4
引張試験	10.0%ずみ応力 (MPa)					
	1.5	2.1	1.0	1.2	1.1	1.4
ヒステリシス損失 (%)	1.3	1.7	1.0	1.2	1.1	1.2
動的粘弾性試験	25℃					
	5.4	8.8	3.3	4.5	4.2	5.6
	100℃					
	3.7	5.7	2.8	3.0	3.0	3.8
影響試験	力學損失のピーク温度 (℃)					
	-13	-13	-11	-9	-9	-11
	ベンゼン中での膨張度					
	4.22	4.10	4.86	4.87	4.67	4.36
ムーニー試験	ムーニー粘度 (100℃)					
	53	41	57	22	58	64

第 3 表

	試 料 №	本実施例	比較例
		3	C5
配合成分 (重量部)	NBR	80	100
	モンモリロナイト/液状 ポリブタジエン複合体	30	—
	SRFカーボン	20	40
	ゴム組成物100重量部に 対するモンモリロナイトと SRFカーボン量	30	40

ムに可溶化し、モンモリロナイトの硫酸塩層がゴム組成物中に均一に分散していることが分る。

本実施例の試料は比較例試料№C2を除く比較例に比べて、ムーニー粘度が低く、成形、加工性が良好であることが分る（比較例試料№C2は、モンモリロナイトと結合性のない液状ゴム成分が単独で可塑剤の役割を果たし、ムーニー粘度を極端に低下させている。しかし、その他の特性にメリットはない。）。

## 実施例 2

実施例1の試料№2のものに更にSRFカーボンを第3表に示すように添加した以外は、実施例1と同様にしてゴム組成物（試料№3）を調製した。また、比較のため、モンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体を用いず、第3表に示すようにSRFカーボンを添加した比較例のゴム組成物（試料№C5）も調製した。

上記2種類の試料について、未加硫のものおよび加硫物（160℃で15分間プレス加硫したもの）の各種物性試験を行った。それらの結果を第

4表に示す。

第4表より明らかなように、本実施例の試料は、比較例の試料に比べて、引張特性、動的粘弾性特性、および耐摩耗性に優れており、しかも力学損失のピーク温度が低いことより、モンモリロナイトの硫酸塩層がゴム組成物中に均一に分散していることが分る。また、本実施例のものは、比較例に比べてムーニー粘度が低く、成形、加工性に優れていることが分る。

## 実施例 3

第 4 表

	試 料 №	本実施例	比較例
		3	C5
引 張 試 験	100%ひずり応力値 (MPa)	3.6	2.1
	ヒステリシス損失 (%)	21	17
動的粘弾性 試 験	貯留弾性率 (MPa)	25℃ 15.1	8.9
		100℃ 8.4	5.5
	力学損失のピーク温度 (℃)	-13	-11
膨 潤 試 験	ベンゼン中での膨潤度	4.00	4.01
ムーニー試験	ムーニー粘度 (ML <sub>1+10</sub> , 100℃)	59	75

実施例1と同様にしてモンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体を製造し、粉砕した。この粉砕した複合体と、固状ゴムとしてのクロロブレンゴム (CR; 昭和ネオブレン、ネオブレンW) とを第5表に示す配合量で配合し、更に加硫剤としての硫黄2重量部、加硫促進剤としての1,3ジフェニルグアニジン1重量部とテトラメチルチウラムモノスルフィド1重量部、及び加硫助剤としての酸化亜鉛5重量部とステアリン酸1.5重

量部を添加して、これらを8インチロールにて50℃で混練して、加硫剤を含むゴム組成物（試料№4）を得た。

また、比較のため、第5表に示すように、上記試料№4のゴム組成物におけるモンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体を配合しなかったもの（試料№C6）を、上記複合体に代えてモンモリロナイト/液状ポリブタジエン機械混合物を配合したもの（試料№C7）、モンモリロナイトを配合したもの（試料№C8）、およびHAFカーボンを配合したもの（試料№C9）を比較例のゴム組成物として上記と同様に調製した。

上記5種類の試料について、未加硫のものおよび加硫物（160℃で15分間プレス加硫したもの）の各種物性試験を行った。それらの結果を第6表に示す。

第6表より明らかなように、本実施例の試料は、比較例の試料に比べて、引張特性、動的粘弾性特性、および耐摩耗性に優れており、しかも力学損失のピーク温度が低いことよりモンモリロナイトの



第 5 表

	試料名	比較例			
		C6	C7	C8	C9
配合成分 (重量部)	CR	4	—	—	—
	モンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体	80	100	80	100
	モンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体	30	—	—	—
	モンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体	—	—	30	—
配合成分 (重量部)	モンモリロナイト	—	—	—	—
	HAFカーボン	—	—	—	40
配合成分 (重量部)	ゴム組成物100重量部に 対するモンモリロナイトの 含有割合 (重量部)	10	0	10	40

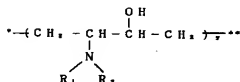
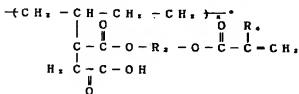
第 6 表

試験項目	試験条件	比較例				
		C6	C7	C8	C9	
引張試験	100%伸び時力値 (MPa)	4.7	2.0	2.2	2.0	4.6
	ヒステリシス損失 (%)	28	17	18	18	25
動的粘弾性試験	貯蔵弾性率 (MPa)	25℃ 100℃	14.5 7.9	3.0 2.1	3.3 2.3	14.3 2.5
	力学損失のピーク温度 (°C)	-27	-25	-27	-24	-24
膨潤試験	ベンゼン中での膨潤率	4.80	5.21	5.23	5.18	4.82
	ムーニー粘度 (ML, 100°C)	40	42	39	45	51

珪酸塩層がゴム組成物中に均一に分散していることが分る。また、ムーニー粘度が低い、加工性も良好であることが分る。

## 実施例 4

液状ポリブタジエン (日本石油化学製 EC-1 800-150/100,



$x : y : z = 1 : 1 : 1$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  はアルキル基, アリル基, アリール基, H であり,  $R_4$  はアルキレン基, アリレン基, アリレン基である。分子量 1800, エチルセルソルブ 20% 入り) 520 g を水 8.0 l に分散させ、過塩酸 (3

5%) を 4.7.3 ml 加えた。次に, Na 型モンモリロナイト (クニミネ工業クニビア F, モンモリロナイト中の珪酸塩層の層厚 10 Å, 大きさ 1000 Å × 1000 Å, 負電荷一個当たりの層表面の占有面積 100 Å<sup>2</sup>, 陽イオン交換容量 11.9 ミリ当量/100 g) 385 g を水 2.0 l にプロペラ攪拌器で懸濁させ、その液に上記の液状ポリブタジエン分散液を加え、攪拌した。その生成物をフィルタープレスによる過剰濾過させ、80°C で予備乾燥した後、100°C で真空乾燥することによって、モンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体を得た。このモンモリロナイト/液状ポリブタジエン複合体について、パルス法 NMR によるスピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) を測定した結果、液状ポリブタジエン中のプロトン ( $^1\text{H}$ ) の分子運動性として、樹脂 (ガラス) 状態にある 10 μs 程度の  $T_2$  成分 ( $T_{2s}$ ) とゴム状態にある 1 ms 以上の  $T_2$  成分 ( $T_{2l}$ ) が観測された。分子運動が強く拘束された領域に相当する  $T_{2s}$  成分の成分量は 50% 以上あり、モンモリロナイト

と液状ポリブタジエンの間に強い結合が生じ、ゴム分子量の50%以上が界面付近で拘束を受けていることを意味している。また、この複合体のX線回折測定の結果、モンモリロナイトの(001)面は消失し、液状ポリブタジエン中モンモリロナイト層が均一に分散していることがわかった。また、複合体中におけるモンモリロナイトの珪酸塩層の層間距離は4.3 Åであった。

次いで、上記複合体と、固体状ゴムとしてのアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR, 日本ゼオンNipol 1041B, AN含量41%)とを第7表に示す配合量で配合し、さらに加硫剤としての硫黄0.5重量部、加硫促進剤としてのシクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド1重量部とテトラメチルチウラムジスルフィド2重量部、および加硫剤としての酸化亜鉛5重量部とステアリン酸1重量部を添加して、これらを8インチロールにて50℃で混練して、ゴム組成物(試料No. 5, 6)を得た。ここで、試料No. 5, 6におけるゴム組成物100重量部に対する

モンモリロナイト充填量は、それぞれ5, 10重量部である。

また、比較のため第7表に示すように、試料No. 5, 6における複合体を使用しないもの(NBRの純ゴム試料No. C10)、上記複合体の代わりにモンモリロナイトと液状ポリブタジエンを1:1の重量比で単に機械的に混合したものを配合したもの(試料No. C11)、上記複合体の代わりにモンモリロナイトのみを配合したもの(試料No. C12)、及び上記複合体の代わりにFEBカーボンを配合したもの(試料No. C13)をそれぞれ試料No. 5, 6と同様にして調製した。なお、試料No. C11において用いたモンモリロナイトと液状ポリブタジエンの機械混合物は、X線回折測定では、モンモリロナイトの(100)面に相当するピークがほとんど変化せず、またパルスNMR測定では分子運動が強く拘束されたゴムの領域に相当する成分は観測されず、モンモリロナイトと液状ポリブタジエンの間の相互作用が小さいことを示している。また、この機械混合物は、ペースト状で

粉砕が不可能であり、モンモリロナイトの凝集体が液状ポリブタジエンによって包みこまれた状態であった。ここで、試料No. C10～C13におけるゴム組成物100重量部に対するモンモリロナイトあるいはカーボンブラックの充填量は、それぞれ0, 10, 10, 20重量部であった。

上記6種類の試料について、未加硫のものおよび加硫物(160℃で20分間プレス加硫したもの)について各種物性試験を行い、それらの結果を第8表に示す。

第8表より明らかなように、本実施例の試料は、比較例の試料に比べて、引張特性、動的粘弾性特性、および膨潤性に優れていることが分る。また、本実施例の試料は、力学損失のピーク温度が比較例試料No. C10の純ゴム配合試料よりも低温度側へシフトしていることより、液状ゴム成分が固体状ゴムに可溶化し、モンモリロナイトの珪酸塩層がゴム組成物中に均一に分散していることが分る。

本実施例の試料は比較例試料No. C11を除く比較例に比べて、ムーニー粘度が低く、成形、加工

性が良好であることが分る(比較例試料No. C11は、モンモリロナイトと結合性のない液状ゴム成分が単独で可塑剤の役割を果たし、ムーニー粘度を極端に低下させている。しかし、その他の特性にメリットはない。)

以下余白



第 7 表

試 料 No	本 実 施 例		比 較 例				
	5	6	C10	C11	C12	C13	
NBR	95	90	100	90	100	100	
モンモリロナイト/液状 ポリブタジエン重合体	10	20	—	—	—	—	
モンモリロナイト/液状 ポリブタジエン重合体	—	—	—	20	—	—	
モンモリロナイト	—	—	—	—	10	—	
FEビカーボン	—	—	—	—	—	20	
ゴム組成物100重量部に 炭素含有ポリブタジエン 重合体FEビカーボンを 含む	5	10	0	10	10	20	

第 8 表

試 料 No	本 実 施 例		比 較 例				
	5	6	C10	C11	C12	C13	
引 張 試 験							
100%ひずみ応力値 (MPa)	3.0	4.2	1.1	1.2	1.1	2.1	
ヒステリシス損失 (%)	14	19	8	9	9	11	
動的粘弾性 試 験	25℃	10.1	14.9	3.9	4.3	4.1	6.4
	100℃	8.8	11.4	3.3	3.4	3.5	5.0
力学的安定性のピーク温度 (℃)	—	—	—	—	—	—	—
膨潤試験							
ベンゼン中での膨潤度	3.15	3.03	3.90	3.92	3.86	3.80	
ムーニー粘度 (ML+100℃)	56	53	65	50	68	74	

第1頁の続き

⑦発 明 者 藤 本 悠

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内

⑦発 明 者 佐 藤 紀 夫

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会  
社豊田中央研究所内